

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: TAKAOKI, Kazuo Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: September 22, 2003 Examiner:
For: MODIFIED PARTICLE, CATALYST COMPONENT
FOR ADDITION POLYMERIZATION, CATALYST
FOR ADDITION POLYMERIZATION AND PROCESS
FOR PRODUCING ADDITION POLYMER

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

September 22, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

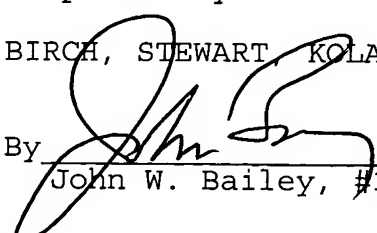
| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|--------------------|
| JAPAN | 2002-277059 | September 24, 2002 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
John W. Bailey, #32,881

JWB/smt
2185-0706P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

TAKAOKI
September 22, 2003
BSKO, LLP,
703-205-8000
275-0000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月24日
Date of Application:

出願番号 特願2002-277059
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-277059]

出願人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

2003年 8月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3062478

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154857

【提出日】 平成14年 9月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/58
C08F 4/02
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 高沖 和夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質された粒子、付加重合用触媒成分、付加重合用触媒ならびに付加重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (a)、下記 (b) および下記 (c) を接触させて得られる改質された粒子。

(a) : 一般式 [1] で表される化合物



(b) : 一般式 [2] で表される化合物



(上記一般式 [1] および [2] においてそれぞれ、mはB i の原子価に相当する数を表し、L¹は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基を表し、L¹が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよく、R¹は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、R¹が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよく、Tは周期律表第15族または第16族の非金属原子を表し、tはTの原子価に相当する数を表す。)

(c) : 粒子

【請求項 2】

Tが酸素原子である請求項1記載の改質された粒子。

【請求項 3】

R¹が、ハロゲン化炭化水素基である請求項1または2記載の改質された粒子。

【請求項 4】

mが3である請求項1～3のいずれかに記載の改質された粒子。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載の改質された粒子よりなる付加重合触媒成分。

【請求項 6】

請求項 1～4 のいずれかに記載の改質された粒子 (A)、および第 3～13 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B) を接触させてなる付加重合用触媒。

【請求項 7】

請求項 1～4 のいずれかに記載の改質された粒子 (A)、第 3～13 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B)、および有機アルミニウム化合物 (C) を接触させてなる付加重合用触媒。

【請求項 8】

第 3～13 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B) が、メタロセン系金属化合物である請求項 6 または 7 記載の付加重合用触媒。

【請求項 9】

請求項 6～8 のいずれかに記載の付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法。

【請求項 10】

付加重合体が、オレフィン重合体である請求項 9 記載の付加重合体の製造方法。

【請求項 11】

付加重合体が、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である請求項 9 記載の付加重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、付加重合用触媒成分として用いられる改質された粒子、それよりなる付加重合用触媒成分、それを用いてなる付加重合用触媒および付加重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレンやポリエチレン等のオレフィン重合体は、機械的性質、耐薬品性等に優れ、またそれらの特性と経済性とのバランスが優れていることにより各

種成形分野に広く用いられている。これらのオレフィン重合体は従来は主として三塩化チタンや四塩化チタンなどの第4族金属化合物を用いて得られた固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物に代表される第13族金属化合物とを組み合わせ、従来型固体触媒（マルチサイト触媒）を用いてオレフィンを重合させることによって製造されてきた。

【0003】

近年、古くから用いられてきた固体触媒成分とは異なる遷移金属化合物（例えばメタロセン錯体）とアルミノキサン等とを組み合わせ、いわゆるシングルサイト触媒を用いて付加重合し得るモノマーを重合させる付加重合体の製造方法が提案されている。例えば、特開昭58-19309号公報にはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドとメチルアルミノキサンを用いる方法が報告されている。また、特定のホウ素化合物をかかると遷移金属化合物と組み合わせることも報告されている。例えば、特表平1-502036号公報にはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルとトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いる方法が報告されている。これらシングルサイト触媒を用いて得られたオレフィン重合体は従来型固体触媒（マルチサイト触媒）で得られるものよりも分子量分布が狭く、また共重合体の場合にはコモノマーがより均一に共重合されていることから、従来型固体触媒を用いた場合よりも均質なオレフィン重合体得られることが知られている。

【0004】

このような付加重合用触媒の改良は鋭意検討されてきており、主たる触媒成分に用いられる金属の種類も周期律表の各族に渡り幅広く報告されている。例えば、*Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 428 (1999) には第3～13族金属のメタロセン錯体や非メタロセン化合物が主たる触媒成分として有効であることが報告されている。一方、メタロセン錯体や非メタロセン化合物と組み合わせる活性化用助触媒成分としては第13族化合物に属するアルミノキサンやホウ素化合物等がその開発の中心を占めている。ホウ素化合物としては、ホウ素原子上に電子吸引性基を有する化合物が一般に有効である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

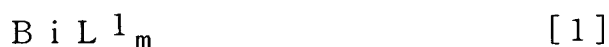
かかる現状に鑑み本発明の目的は、活性化用助触媒成分として用いることにより高重合活性を示す付加重合用触媒を形成し得る、第13族元素を含まない物質、該物質よりなる付加重合用触媒成分、該物質を用いてなる高重合活性を示す付加重合用触媒、ならびに該付加重合用触媒を用いる効率的な付加重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記(a)、下記(b)および下記(c)を接触させて得られる改質された粒子、並びに、該改質された粒子よりなる付加重合触媒成分にかかるものであり、該改質された粒子(A)、および第3～13族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)を接触させてなる付加重合用触媒、並びに、該改質された粒子(A)、第3～13族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)、および有機アルミニウム化合物(C)を接触させてなる付加重合用触媒にかかるものであり、これらの付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法にかかるものである。

(a)：一般式[1]で表される化合物



(b)：一般式[2]で表される化合物



(上記一般式[1]および[2]においてそれぞれ、mはBiの原子価に相当する数を表し、 L^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基を表し、 L^1 が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよく、 R^1 は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、 R^1 が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよく、Tは周期律表第15族または第16族の非金属原子を表し、tはTの原子価に相当する数を表す。)

(c)：粒子

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】

上記一般式〔1〕における m は B_i の原子価を表し、0、3または5である。

【0008】

上記一般式〔1〕における L^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基を表し、 L^1 が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なっても良い。 L^1 におけるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。 L^1 における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基が好ましい。 L^1 における炭化水素オキシ基としてはアルコキシ基またはアリールオキシ基が好ましい。

【0009】

ここでいうアルキル基としては、炭素原子数1～20のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -エイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基またはイソブチル基である。

【0010】

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1～20のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、

トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基、1H, 1H-パーフルオロプロピル基、1H, 1H-パーフルオロブチル基、1H, 1H-パーフルオロペンチル基、1H, 1H-パーフルオロヘキシル基、1H, 1H-パーフルオロオクチル基、1H, 1H-パーフルオロドデシル基、1H, 1H-パーフルオロペンタデシル基、1H, 1H-パーフルオロエイコシル基、1H, 1H-パークロロプロピル基、1H, 1H-パークロロブチル基、1H, 1H-パークロロペンチル基、1H, 1H-パークロロヘキシル基、1H, 1H-パークロロクチル基、1H, 1H-パークロロドデシル基、1H, 1H-パークロロペンタデシル基、1H, 1H-パークロロエイコシル基、1H, 1H-パーブロモプロピル基、1H, 1H-パーブロモブチル基、1H, 1H-パーブロモペンチル基、1H, 1H-パーブロモヘキシル基、1H, 1H-パーブロモオクチル基、1H, 1H-パーブロモドデシル基、1H, 1H-パーブロモペンタデシル基、1H, 1H-パーブロモエイコシル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0011】

アリール基としては、炭素原子数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-

ートリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0012】

アラルキル基としては、炭素原子数7~20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(*n*-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(*n*-ブチルフェニル)メチル基、(*sec*-ブチルフェニル)メチル基、(*tert*-ブチルフェニル)メチル基、

チル基、(イソブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられ、より好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0013】

アルコキシ基としては、炭素原子数7～20のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-ペンタデシルオキシ基、n-エイコシルオキシ基などが挙げられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基またはイソブトキシ基である。

これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0014】

アリールオキシ基としては、炭素原子数6～20のアリールオキシ基が好ましく、例えばフェノキシ基、2-トリルオキシ基、3-トリルオキシ基、4-トリルオキシ基、2,3-キシリルオキシ基、2,4-キシリルオキシ基、2,5-キシリルオキシ基、2,6-キシリルオキシ基、3,4-キシリルオキシ基、3,5-キシリルオキシ基、2,3,4-トリメチルフェノキシ基、2,3,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,6-トリメチルフェノキシ基、2,4,6-

トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、イソブチルフェノキシ基、*n*-ペンチルフェノキシ基、ネオペンチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-ドデシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基などが挙げられ、より好ましくはフェノキシ基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0015】

上記一般式〔1〕における L^1 として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、特に好ましくはアリール基である。

【0016】

化合物（b）は一般式〔2〕で表される化合物である。



上記一般式〔2〕におけるTはそれぞれ独立に、元素の周期律表（IUPAC無機化学命名法改訂版1989）の第15族または第16族の非金属原子を表す。第15族非金属原子の具体例としては、窒素原子、リン原子などが、第16族非金属原子の具体例としては、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。Tとして好ましくは窒素原子または酸素原子であり、特に好ましくはTは酸素原子である。

上記一般式〔2〕におけるtはTの原子価に相当する数を表し、Tが第15族非金属原子の場合はtは3であり、Tが第16族非金属原子の場合はtは2であ

る。

【0017】

上記一般式〔2〕における R^1 は、電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、 R^1 が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよい。電子吸引性の指標としては、ハメット則の置換基定数 σ 等が知られており、ハメット則の置換基定数 σ が正である官能基が電子吸引性基として挙げられる。

【0018】

電子吸引性基の具体例として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホン基、フェニル基等が挙げられる。電子吸引性基を含有する基としてはハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、(ハロゲン化アルキル) アリール基、シアノ化アリール基、ニトロ化アリール基、エステル基 (アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基やアリールオキシカルボニル基)、アシル基、ハロゲン化アシル基等が挙げられる。

【0019】

ハロゲン化アルキル基の具体例としては、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジヨードメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 2-トリブロモエチル基、2, 2, 2-トリヨードエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタブロモプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル基、2, 2, 2-トリブロモ-1-トリブロモメチルエチル基、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル基、1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ビス (トリクロロメチル) -2, 2, 2-トリクロロエチル基、1, 1-ビス

ス（トリブロモメチル）-2, 2, 2-トリブロモエチル基、1, 1-ビス（トリヨードメチル）-2, 2, 2-トリヨードエチル基、1H, 1H-パーフルオロブチル基、1H, 1H-パーフルオロペンチル基、1H, 1H-パーフルオロヘキシル基、1H, 1H-パーフルオロオクチル基、1H, 1H-パーフルオロドデシル基、1H, 1H-パーフルオロペンタデシル基、1H, 1H-パーフルオロエイコシル基、1H, 1H-パークロロブチル基、1H, 1H-パークロロペンチル基、1H, 1H-パークロロヘキシル基、1H, 1H-パークロロオクチル基、1H, 1H-パークロロドデシル基、1H, 1H-パークロロペンタデシル基、1H, 1H-パークロロエイコシル基、1H, 1H-パーブロモブチル基、1H, 1H-パーブロモペンチル基、1H, 1H-パーブロモヘキシル基、1H, 1H-パーブロモオクチル基、1H, 1H-パーブロモドデシル基、1H, 1H-パーブロモペンタデシル基、1H, 1H-パーブロモエイコシル基等が挙げられる。

【0020】

ハロゲン化アリール基の具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル基、パーフルオロ-1-ナフチル基、パーフルオロ-2-ナフチル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-トリクロロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェニル基、パークロロ-1-ナフチル基、パークロロ-2-ナフチル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2, 4-ジブロモフェニル基、

ル基、2, 6-ジブロモフェニル基、3, 4-ジブロモフェニル基、3, 5-ジ
ブロモフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基、2, 3, 5, 6-テト
ラブロモフェニル基、ペンタブロモフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ
-4-トリブロモメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-ペン
タブロモフェニルフェニル基、パーブロモ-1-ナフチル基、パーブロモ-2-
ナフチル基、2-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、4-ヨードフェニ
ル基、2, 4-ジヨードフェニル基、2, 6-ジヨードフェニル基、3, 4-ジ
ヨードフェニル基、3, 5-ジヨードフェニル基、2, 4, 6-トリヨードフェ
ニル基、2, 3, 5, 6-テトラヨードフェニル基、ペンタヨードフェニル基、
2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-トリヨードメチルフェニル基、2, 3, 5
, 6-テトラヨード-4-ペンタヨードフェニルフェニル基、パーヨード-1-
ナフチル基、パーヨード-2-ナフチル基等が挙げられる。

【0021】

(ハロゲン化アルキル) アリール基の具体例としては、2-(トリフルオロメ
チル) フェニル基、3-(トリフルオロメチル) フェニル基、4-(トリフルオ
ロメチル) フェニル基、2, 6-ビス(トリフルオロメチル) フェニル基、3,
5-ビス(トリフルオロメチル) フェニル基、2, 4, 6-トリス(トリフルオ
ロメチル) フェニル基等が挙げられる。

【0022】

シアノ化アリール基の具体例としては、2-シアノフェニル基、3-シアノフ
ェニル基、4-シアノフェニル基等が挙げられる。

【0023】

ニトロ化アリール基の具体例としては、2-ニトロフェニル基、3-ニトロフ
ェニル基、4-ニトロフェニル基等が挙げられる。

【0024】

エステル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基
、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、フェノキシカル
ボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロフェノキシカル
ボニル基等が挙げられる。

【0025】

アシル基の具体例としては、ホルミル基、エタノイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロエタノイル基、ベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、パーフルオロエタノイル基、パーフルオロプロパノイル基、パーフルオロブタノイル基、パーフルオロペンタノイル基、パーフルオロヘキサノイル基、パーフルオロヘプタノイル基、パーフルオロオクタノイル基、パーフルオロノナノイル基、パーフルオロデカノイル基、パーフルオロウンデカノイル基、パーフルオロドデカノイル基等が挙げられる。

【0026】

R^1 として好ましくはハロゲン化炭化水素基であり、より好ましくはハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基である。さらに好ましくは、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル基、パーフルオロ-1-ナフチル基、パーフルオロ-2-ナフチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル基、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエチル基、4-クロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基またはペンタクロロフェニル基であり、特に好ましくは、フルオロアルキル基またはフルオロアリール基であり、最も好ましくは、トリフルオロメチル基、2, 2,

2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基である。

【0027】

化合物(a)を具体的に例示すると、ビスマス(0)、ビスマス(III)フルオリド、ビスマス(III)クロリド、ビスマス(III)ブロミド、ビスマス(III)ヨード等のハロゲン化ビスマス(III)、トリメチルビスマス等のトリアルキルビスマス、トリフェニルビスマス等のトリアリールビスマス、トリメトキシビスマス、トリエトキシビスマス等のトリアルコキシビスマス、トリフェノキシビスマス等のトリアリールオキシビスマス、ビスマス(V)フルオリド、ビスマス(V)クロリド、ビスマス(V)ブロミド、ビスマス(V)ヨード等のハロゲン化ビスマス(V)、ペンタメチルビスマス等のペンタアルキルビスマス、ペンタフェニルビスマス等のペンタアリールビスマス、ペンタメトキシビスマス、ペンタエトキシビスマス等のペンタアルコキシビスマス、ペンタフェノキシビスマス等のペンタアリールオキシビスマス等が挙げられる。

【0028】

化合物(a)として好ましくはハロゲン化ビスマス(III)、トリアルキルビスマス、トリアリールビスマス、トリアルコキシビスマスまたはトリアリールオキシビスマスであり、さらに好ましくはハロゲン化ビスマス(III)、トリアリールビスマス、トリアルコキシビスマスまたはトリアリールオキシビスマスであり、特に好ましくはトリフェニルビスマス等のトリアリールビスマスである。

【0029】

化合物(b)を具体的に例示すると、アミン類としては、ジ(フルオロメチル)アミン、ジ(クロロメチル)アミン、ジ(ブロモメチル)アミン、ジ(ヨードメチル)アミン、ビス(ジフルオロメチル)アミン、ビス(ジクロロメチル)アミン、ビス(ジブロモメチル)アミン、ビス(ジヨードメチル)アミン、ビス(トリフルオロメチル)アミン、ビス(トリクロロメチル)アミン、ビス(トリブロモメチル)アミン、ビス(トリヨードメチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリ

リフルオロエチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリクロロエチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリブromoエチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリヨードエチル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタブromoプロピル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリブromo-1-トリブromoメチルエチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリクロロメチル) -2, 2, 2-トリクロロエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリブromoメチル) -2, 2, 2-トリブromoエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリヨードメチル) -2, 2, 2-トリヨードエチル) アミン、ビス (2-フルオロフェニル) アミン、ビス (3-フルオロフェニル) アミン、ビス (4-フルオロフェニル) アミン、ビス (2-クロロフェニル) アミン、ビス (3-クロロフェニル) アミン、ビス (4-クロロフェニル) アミン、ビス (2-ブromoフェニル) アミン、ビス (3-ブromoフェニル) アミン、ビス (4-ブromoフェニル) アミン、ビス (2-ヨードフェニル) アミン、ビス (3-ヨードフェニル) アミン、ビス (4-ヨードフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジフルオロフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジクロロフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジクロロフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジブromoフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジブromoフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジヨードフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジヨードフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリブromoフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリヨードフェニル) アミン、ビス (ペンタフルオロフェニル) アミン、ビス (ペンタクロロフェニル) アミン、ビス (ペンタブromoフェニル) アミン、ビス (ペンタヨードフェニル) アミン、ビス (2- (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、

ビス(3-(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(4-(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(2,6-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(2,4,6-トリ(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(2-シアノフェニル)アミン、(3-シアノフェニル)アミン、ビス(4-シアノフェニル)アミン、ビス(2-ニトロフェニル)アミン、ビス(3-ニトロフェニル)アミン、ビス(4-ニトロフェニル)アミン、ビス(1H,1H-パーフルオロブチル)アミン、ビス(1H,1H-パーフルオロペンチル)アミン、ビス(1H,1H-パーフルオロヘキシル)アミン、ビス(1H,1H-パーフルオロオクチル)アミン、ビス(1H,1H-パーフルオロドデシル)アミン、ビス(1H,1H-パーフルオロペンタデシル)アミン、ビス(1H,1H-パーフルオロエイコシル)アミン、ビス(1H,1H-パークロロブチル)アミン、ビス(1H,1H-パークロロペンチル)アミン、ビス(1H,1H-パークロロヘキシル)アミン、ビス(1H,1H-パークロロオクチル)アミン、ビス(1H,1H-パークロロドデシル)アミン、ビス(1H,1H-パークロロペンタデシル)アミン、ビス(1H,1H-パークロロエイコシル)アミン、ビス(1H,1H-パーブロモブチル)アミン、ビス(1H,1H-パーブロモペンチル)アミン、ビス(1H,1H-パーブロモヘキシル)アミン、ビス(1H,1H-パーブロモオクチル)アミン、ビス(1H,1H-パーブロモドデシル)アミン、ビス(1H,1H-パーブロモペンタデシル)アミン、ビス(1H,1H-パーブロモエイコシル)アミン等が挙げられる。また、窒素原子がリン原子に置換されたホスフィン化合物も同様に例示することができる。それらホスフィン化合物は、上述の具体例のアミンをホスフィンに書き換えることによって表される化合物等である。

【0030】

アルコール類としては、フルオロメタノール、クロロメタノール、ブロモメタノール、ヨードメタノール、ジフルオロメタノール、ジクロロメタノール、ジブロモメタノール、ジヨードメタノール、トリフルオロメタノール、トリクロロメタノール、トリブロモメタノール、トリヨードメタノール、2,2,2-トリフ

ルオロエタノール、2, 2, 2-トリクロロエタノール、2, 2, 2-トリブromoエタノール、2, 2, 2-トリヨードエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタブロモプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエタノール、2, 2, 2-トリブromo-1-トリブromoメチルエタノール、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエタノール、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール、1, 1-ビス(トリブromoメチル)-2, 2, 2-トリブromoエタノール、1, 1-ビス(トリヨードメチル)-2, 2, 2-トリヨードエタノール、1H, 1H-パーフルオロブタノール、1H, 1H-パーフルオロペンタノール、1H, 1H-パーフルオロヘキサノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H-パーフルオロドデカノール、1H, 1H-パーフルオロペンタノール、1H, 1H-パーフルオロエイコサノール、1H, 1H-パークロロブタノール、1H, 1H-パークロロペンタノール、1H, 1H-パークロロヘキサノール、1H, 1H-パークロロオクタノール、1H, 1H-パークロロドデカノール、1H, 1H-パークロロペンタデカノール、1H, 1H-パークロロエイコサノール、1H, 1H-パーブromoブタノール、1H, 1H-パーブromoペンタノール、1H, 1H-パーブromoヘキサノール、1H, 1H-パーブromoオクタノール、1H, 1H-パーブromoドデカノール、1H, 1H-パーブromoペンタデカノール、1H, 1H-パーブromoエイコサノール等が挙げられる。また、酸素原子が硫黄原子に置換されたチオール化合物も同様に例示することができる。それらチオール化合物は、上述の具体例のメタノールをメタンチオールに、エタノールをエタンチオールに、プロパノールをプロパンチオールに、ブタノールをブタンチオールに、ペンタノールをペンタンチオールに、ヘキサノールをヘキサンチオールに、オクタノールをオクタンチオールに、ドデカノールをドデカンチオールに、ペンタデカノールをペンタデカンチオールに、エイコサノールをエイコサンチオールに書き換えることによって表される

化合物等である。

【0031】

フェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2,4-ジフルオロフェノール、2,6-ジフルオロフェノール、3,4-ジフルオロフェノール、3,5-ジフルオロフェノール、2,4,6-トリフルオロフェノール、3,4,5-トリフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノール、パーフルオロ-1-ナフトール、パーフルオロ-2-ナフトール、2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、3,4-ジクロロフェノール、3,5-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-トリクロロメチルフェノール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェノール、パークロロ-1-ナフトール、パークロロ-2-ナフトール、2-ブロモフェノール、3-ブロモフェノール、4-ブロモフェノール、2,4-ジブロモフェノール、2,6-ジブロモフェノール、3,4-ジブロモフェノール、3,5-ジブロモフェノール、2,4,6-トリブロモフェノール、2,3,5,6-テトラブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、2,3,5,6-テトラブロモ-4-トリブロモメチルフェノール、2,3,5,6-テトラブロモ-4-ペンタブロモフェニルフェノール、パーブロモ-1-ナフトール、パーブロモ-2-ナフトール、2-ヨードフェノール、3-ヨードフェノール、4-ヨードフェノール、2,4-ジヨードフェノール、2,6-ジヨードフェノール、3,4-ジヨードフェノール、3,5-ジヨードフェノール、2,4,6-トリヨードフェノール、2,3,5,6-テトラヨードフェノール、ペンタヨードフェノール、2,3,5,6-テトラヨード-4-トリヨードメチルフェノール、2,3,5,6-テトラヨード-4-ペンタヨードフェニルフェノール、パーヨード-1-ナフトール、パーヨード-2-ナフトール、2-(トリフ

ルオロメチル) フェノール、3- (トリフルオロメチル) フェノール、4- (トリフルオロメチル) フェノール、2, 6-ビス (トリフルオロメチル) フェノール、3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (トリフルオロメチル) フェノール、2-シアノフェノール、3-シアノフェノール、4-シアノフェノール、2-ニトロフェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール等が挙げられる。また、酸素原子が硫黄原子に置換されたチオフェノール化合物も同様に例示することができる。それらチオフェノール化合物は、上述の具体例のフェノールをチオフェノールに書き換えることによって表される化合物 (ナフトールの場合は、ナフトールをナフチルチオールに書き換えることによって表される化合物) 等である。

【0032】

ハロゲン化カルボン酸としては、ペンタフルオロベンゾイックアシッド、パーフルオロエタノイックアシッド、パーフルオロプロパノイックアシッド、パーフルオロブタノイックアシッド、パーフルオロペンタノイックアシッド、パーフルオロヘキサノイックアシッド、パーフルオロヘプタノイックアシッド、パーフルオロオクタノイックアシッド、パーフルオロノナノイックアシッド、パーフルオロデカノイックアシッド、パーフルオロウンデカノイックアシッド、パーフルオロドデカノイックアシッド等が挙げられる。

【0033】

化合物 (b) として好ましくは、アミン類としては、ビス (トリフルオロメチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミン、またはビス (ペンタフルオロフェニル) アミン、アルコール類としては、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、または1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノール、フェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール

、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノールまたは2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェノールである。

【0034】

化合物(b)としてより好ましくは、ビス(トリフルオロメチル)アミン、ビス(ペンタフルオロフェニル)アミン、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、または2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェノールであり、さらに好ましくは、3, 5-ジフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、または1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノールである。

【0035】

粒子(c)としては一般に担体として用いられているものが好ましく使用され、粒径の整った、多孔性の物質が好ましく、無機物質または有機ポリマーが好適に使用され、無機物質がより好適に使用される。

粒子(c)としては、得られるポリマーの粒径分布の観点から、粒子(c)の粒径の体積基準の幾何標準偏差として好ましくは2.5以下、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.7以下である。

【0036】

粒子(c)として用いられ得る無機物質の例としては、無機酸化物等が挙げられ、粘土や粘土鉱物等も使用可能である。これらは混合して用いてもかまわない。

。無機酸化物の具体例としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等、およびこれらの混合物、例えば、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを例示することができる。これらの無機酸化物の中では、 SiO_2 および／または Al_2O_3 が好ましく、特に SiO_2 （即ちシリカ）が好ましい。なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有してもかまわない。

【0037】

粘土または粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシγγελ石、パイロフィライト、タルク、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。

これらの中で好ましくは、スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ラポナイト、サポナイトであり、さらに好ましくはモンモリロナイト、ヘクトライトである。

【0038】

これらの無機物質のうちでは、無機酸化物が好適に用いられる。

これらの無機物質は、乾燥し実質的に水分が除去されていることが好ましく、加熱処理により乾燥させたものが好ましい。加熱処理は通常、目視で水分を確認できない無機物質について温度 $100\sim 1,500^\circ\text{C}$ で、好ましくは $100\sim 1,000^\circ\text{C}$ で、さらに好ましくは $200\sim 800^\circ\text{C}$ で実施される。その加熱時間は特に限定されるものではないが、好ましくは10分間～50時間、より好ましくは1時間～30時間である。さらに加熱中、例えば、乾燥した不活性ガス（例えば、窒素またはアルゴン等）を一定の流速で流通させる方法、あるいは、減圧する方法等も挙げられるが、その方法に限定されるものではない。

【0039】

また、無機酸化物には通常、表面に水酸基が生成し存在しているが、無機酸化物としてはその表面水酸基の活性水素を種々の置換基で置換した改質無機酸化物を使用しても良い。この際の置換基はシリル基が好ましい。改質無機酸化物として具体的には、トリメチルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン等のトリアルキルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン等のトリアリールクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のジアルキルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン等のジアリールジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のアルキルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン等のアリールトリクロロシラン、トリメチルメトキシシラン等のトリアルキルアルコキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等のトリアリールアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のジアリールジアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等のアリールトリアルコキシシラン、テトラメトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン等のアルキルジシラザン、テトラクロロシランなどと接触処理した無機酸化物が挙げられる。

【0040】

無機物質の平均粒子径として好ましくは、5～1000 μm であり、より好ましくは10～500 μm 、さらに好ましくは10～100 μm である。細孔容量として好ましくは0.1 ml/g以上、より好ましくは0.3～10 ml/gである。比表面積として好ましくは、10～1000 m^2/g 、より好ましくは100～500 m^2/g である。

【0041】

粒子(c)として用いられ得る有機ポリマーとしては、どの有機ポリマーを用いても良く、また複数種の有機ポリマーを混合物として用いても構わない。有機ポリマーとしては、活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基を有する重合体が好ましい。

【0042】

活性水素を有する官能基としては、活性水素を有していれば特に制限はなく、

具体例としては1級アミノ基、2級アミノ基、イミノ基、アミド基、ヒドラジド基、アミジノ基、ヒドロキシ基、ヒドロペルオキシ基、カルボキシ基、ホルミル基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、チオール基、チオホルミル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、インダゾリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。好ましくは、1級アミノ基、2級アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシ基、ホルミル基、カルボキシ基、スルホン酸基またはチオール基である。特に好ましくは、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基またはヒドロキシ基である。なお、これらの基はハロゲン原子や炭素原子数1～20の炭化水素基で置換されていてもよい。

【0043】

非プロトン供与性のルイス塩基性官能基としては、活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基であれば特に制限はなく、具体例としてはピリジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基、ニトリル基、アジド基、N-置換イミノ基、N, N-置換アミノ基、N, N-置換アミノオキシ基、N, N, N-置換ヒドラジノ基、ニトロソ基、ニトロ基、ニトロオキシ基、フリル基、カルボニル基、チオカルボニル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、N, N-置換カルバモイル基、チオアルコキシ基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、置換スルホン酸基等が挙げられる。好ましくは、複素環基であり、さらに好ましくは、酸素原子および／または窒素原子を環内に有する芳香族複素環基である。特に好ましくは、ピリジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基であり、最も好ましくはピリジル基である。なお、これらの基はハロゲン原子や炭素原子数1～20の炭化水素基で置換されていてもよい。

【0044】

かかる活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基の量は特に限定されないが、好ましくは、重合体の単位グラム当りの官能基のモル量として0.01～50 mmol/gであり、より好ましくは0.1～20 mmol/gである。

【0045】

かかる官能基を有する重合体は、例えば、活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基と 1 個以上の重合性不飽和基とを有するモノマーを単独重合することにより、またはこれと重合性不飽和基を有する他のモノマーとを共重合することにより得ることができる。このときさらに 2 個以上の重合性不飽和基を有する架橋重合性モノマーをもいっしょに共重合することが好ましい。

【0046】

かかる活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基と 1 個以上の重合性不飽和基を有するモノマーとしては、上記の活性水素を有する官能基と 1 個以上の重合性不飽和基を有するモノマー、あるいは、上記の活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基と 1 個以上の重合性不飽和基を有するモノマーを挙げることができる。かかる重合性不飽和基の例としては、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、エチン基等のアルキニル基等が挙げられる。

活性水素を有する官能基と 1 個以上の重合性不飽和基を有するモノマーの例としては、ビニル基含有 1 級アミン、ビニル基含有 2 級アミン、ビニル基含有アミド化合物、ビニル基含有ヒドロキシ化合物を挙げることができる。具体例としては、N-(1-エテニル)アミン、N-(2-プロペニル)アミン、N-(1-エテニル)-N-メチルアミン、N-(2-プロペニル)-N-メチルアミン、1-エテニルアミド、2-プロペニルアミド、N-メチルー(1-エテニル)アミド、N-メチルー(2-プロペニル)アミド、ビニルアルコール、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オール等が挙げられる。

活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基と 1 個以上の重合性不飽和基を有するモノマーの具体例としては、ビニルピリジン、ビニル(N-置換)イミダゾール、ビニル(N-置換)インダゾールを挙げることができる。

【0047】

重合性不飽和基を有する他のモノマーとしては、エチレン、 α -オレフィン、芳香族ビニル化合物等が例示され、具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルー1-ペンテン、スチレンなどが挙げられ

る。好ましくはエチレンまたはスチレンである。これらのモノマーは2種以上を用いても良い。

また、2個以上の重合性不飽和基を有する架橋重合性モノマーの具体例としては、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0048】

有機ポリマーの平均粒子径として好ましくは、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である。細孔容量として好ましくは、 0.1 ml/g 以上、より好ましくは $0.3 \sim 10 \text{ ml/g}$ である。比表面積として好ましくは、 $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0049】

これらの有機ポリマーは、乾燥し実質的に水分が除去されていることが好ましく、加熱処理により乾燥させたものが好ましい。加熱処理は通常、目視で水分を確認できない有機ポリマーについて温度 $30 \sim 400^\circ\text{C}$ で、好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で、さらに好ましくは $70 \sim 150^\circ\text{C}$ で実施される。その加熱時間は特に限定されるものではないが、好ましくは10分間～50時間、より好ましくは1時間～30時間である。さらに加熱中、例えば、乾燥した不活性ガス（例えば、窒素またはアルゴン等）を一定の流速で流通させる方法、あるいは、減圧する方法等も挙げられるが、その方法に限定されるものではない。

【0050】

本発明の改質された粒子は、上記の（a）、（b）および（c）を接触させて得られる改質された粒子である。（a）、（b）および（c）を接触させる順序としては特に限定されることはなく、以下の順序等が挙げられる。

<1>（a）と（b）との接触物と、（c）とを接触させる。

<2>（a）と（c）との接触物と、（b）とを接触させる。

<3>（b）と（c）との接触物と、（a）とを接触させる。

接触順序として好ましくは上記の<1>または<2>であり、最も好ましくは<1>である。

【0051】

このような接触処理は不活性気体雰囲気下で実施するのが好ましい。処理温度

は通常 $-100\sim-300^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-80\sim-200^{\circ}\text{C}$ である。処理時間は通常1分間 \sim 200時間であり、好ましくは10分間 \sim 100時間である。また、このような処理は溶媒を用いてもよく、用いることなくこれらの化合物を直接処理してもよい。

【0052】

溶媒としては、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒などの非極性溶媒、またはハロゲン化物溶媒、エーテル系溶媒などの極性溶媒が挙げられる。具体例にはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、ジフルオロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化物溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、アニソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル系溶媒が挙げられる。

【0053】

上記化合物(a)に対する化合物(b)の使用量は特に制限はないが、モル比率(b)/(a)が、0.1 \sim 8の数を実質的に満足することが好ましい。より好ましくは1 \sim 6の数であり、さらに好ましくは2 \sim 4の数であり、最も好ましくは2.5 \sim 3.5である。

実際の各化合物の接触処理においては、仮に完全に上記使用量を満足するよう各化合物の使用を企図しても、微妙に使用量は変動してしまうことがあり、また未反応で残存してしまう化合物の量等を考慮して適宜使用量を若干増減させることは通常行われることである。ここでいう“実質的に満足する”とは、完全に上記範囲を満足せずとも、上記範囲を満足するモル比率で各化合物を接触させて得られるような目的物を得ようと企図する場合は含むことを意味する。

【0054】

本発明の改質された粒子の調製において、(a) に対して使用する (c) の量としては、本発明の改質された粒子中に含まれる (a) に由来するビスマス原子が、得られる粒子 1 g に含まれるビスマス原子の物質質量にして、0.1 mmol 以上となる量であることが好ましく、0.5～20 mmol となる量であることがより好ましいので、該範囲になるように適宜決めればよい。

【0055】

本発明の改質された粒子としては、このような接触処理の結果、原料である (a)、(b) および／または (c) が未反応物として残存していてもよい。しかし、付加重合体粒子の形成を伴う重合に適用する場合、予め未反応物を除去する洗浄処理を行った方が好ましい。その際の溶媒は、接触時の溶媒と同一でも異なっても良い。このような洗浄処理は不活性気体雰囲気下で実施するのが好ましい。処理温度は通常－100～300℃であり、好ましくは－80～200℃である。処理時間は通常1分間～200時間であり、好ましくは10分間～100時間である。

【0056】

また、このような接触処理や洗浄処理の後、生成物から溶媒を留去し、その後25℃以上の温度で減圧下1時間～24時間乾燥を行うことが好ましい。より好ましくは40℃～200℃の温度で1時間～24時間、さらに好ましくは60℃～200℃の温度で1時間～24時間、特に好ましくは60℃～160℃の温度で2時間～1.8時間、最も好ましくは80℃～160℃の温度で4時間～1.8時間乾燥を行うことが好ましい。

【0057】

本発明の改質された粒子の製造方法の具体例を、化合物 (a) がトリフェニルビスマスであり、化合物 (b) がペンタフルオロフェノールであり、粒子 (c) がシリカである場合についてさらに詳細に以下に示す。

トルエンを溶媒とし、そこへトリフェニルビスマスを加え、そこへトリフェニルビスマスに対して3モル等量のペンタフルオロフェノールのトルエン溶液を滴下し室温で10分間～24時間攪拌を行った後、還流条件下10分間～24時間攪拌を行う。その後、溶媒を濃縮し、析出した固体成分を濾別、乾燥する。

以上の操作によって得られた固体成分に、トルエン、シリカを加え、80℃で2時間攪拌する。固体成分をトルエンで洗浄した後、減圧下乾燥を行う。かくして本発明の改質された粒子を製造することができる。

【0058】

以上詳述した本発明の改質された粒子は、付加重合用触媒成分（中でもオレフィン重合用触媒成分）として有用である。本発明の付加重合用触媒の具体例としては、上記（a）および（b）を接触させて得られる本発明の改質された粒子（A）、および第3～13族もしくはランタノイド系列金属化合物（B）を接触させてなる付加重合用触媒、ならびに、上記（a）および（b）を接触させて得られる本発明の改質された粒子（A）、第3～13族もしくはランタノイド系列金属化合物（B）、および有機アルミニウム化合物（C）を接触させてなる付加重合用触媒が挙げられるが、後者がより高活性であり好ましい。

以下、該付加重合用触媒についてさらに詳細に説明する。

【0059】

（B）第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物

本発明の付加重合用触媒に用いられる第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）としてはシングルサイト触媒を形成する遷移金属化合物が使用され、前記改質された粒子（A）（あるいはさらに有機アルミニウム化合物（C））を活性化用助触媒成分として用いることにより付加重合活性を示す第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物であれば特に制限はない。なお、ここでいうシングルサイト触媒は従来型固体触媒と区別される概念であり、分子量分布が狭く、共重合の場合には組成分布が狭い付加重合体の得られる狭義のシングルサイト触媒のみならず、そのような狭義のシングルサイト触媒と似た調整法で得られる触媒であれば、分子量分布が広い付加重合体や、共重合の場合に組成分布が広い付加重合体の得られる触媒も含まれる。

【0060】

かかる遷移金属化合物（B）としては、一般式〔3〕で表される遷移金属化合物またはその μ -オキソタイプの遷移金属化合物二量体が好ましい。



(式中、Mは周期律表第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。 L^2 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、複数の L^2 は直接連結されているか、または炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。 X^1 はハロゲン原子、炭化水素基（但し、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を除く。）またはOR（但し、Rは炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表し、Rが複数ある場合はそれらは互いに同じであっても異なっても良い。）である。aは $0 < a \leq 8$ を満足する数を、bは $0 < b \leq 8$ を満足する数を表す。)

【0061】

一般式〔3〕において、Mは周期律表（IUPAC 1989年）第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。その具体例としては、スカンジウム原子、イットリウム原子、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオブウム原子、タンタル原子、クロム原子、鉄原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、サマリウム原子、イッテルビウム原子等が挙げられる。一般式〔3〕におけるMとして好ましくは、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、クロム原子、鉄原子、コバルト原子またはニッケル原子であり、特に好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。

【0062】

一般式〔3〕において、 L^2 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、複数の L^2 は同じであっても異なってもよい。また複数の L^2 は直接連結されているか、または炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。

【0063】

L^2 におけるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては（置換）シクロペンタジエニル基、 η^5 -（置換）インデニル基、 η^5 -（置換）フルオレニル基などが挙げられる。具体的に例示すれば、 η^5 -シクロペンタジエニル

基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-2-エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-2-イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-3-イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-2-n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、 η^5 -2-メチルインデニル基、 η^5 -3-メチルインデニル基、 η^5 -4-メチルインデニル基、 η^5 -5-メチルインデニル基、 η^5 -6-メチルインデニル基、 η^5 -7-メチルインデニル基、 η^5 -2-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -3-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -4-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -5-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -6-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -7-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -2, 3-ジメチルインデニル基、 η^5 -4, 7-ジメチルインデニル基、 η^5 -2, 4, 7-トリメチルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-イソプロピルインデニル基、 η^5 -4, 5-ベンズインデニル基、 η^5 -2-メチル-4, 5-ベンズインデニル基、 η^5 -4-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-5-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-ナフチルインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -2, 7-ジメチルフルオレニル基、 η^5 -2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、およびこれらの置換体等が挙げられる。

なお、本明細書においては、遷移金属化合物の名称については「 η^5 -」を省略することがある。

【0064】

前記ヘテロ原子を含有する基におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子等が挙げられ、かかる基としてはアルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルコキシ基、チオアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルホスフィノ基、アリールホスフィノ基、キレート性配位子、あるいは酸素原子、硫黄原子、窒素原子および／またはリン原子を環内に有する芳香族もしくは脂肪族複素環基が好ましい。

【0065】

ヘテロ原子を含有する基を具体的に例示すれば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、4-n-プロピルフェノキシ基、2-イソプロピルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、4-sec-ブチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-sec-ブチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、2,6-ジメトキシフェノキシ基、3,5-ジメトキシフェノキシ基、2-クロロフェノキシ基、4-ニトロソフェノキシ基、4-ニトロフェノキシ基、2-アミノフェノキシ基、3-アミノフェノキシ基、4-アミノチオフェノキシ基、2,3,6-トリクロロフェノキシ基、2,4,6-トリフルオロフェノキシ基、チオメトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ピロリル基、ジメチルホスフィノ基、2-(2-オキシ-1-プロピル)フェノキシ基、カテコール、レゾルシノール、4-イソプロピルカテコール、3-メトキシカテコール、1,8-ジヒドロキシナフチル基、1,2-ジヒドロキシナフチル基、2,2'-ビフェニルジオール基、1,1'-ビ-2-ナフトール基、2,2'-ジヒドロキシ-6,6'-ジメチルビフェニル基、4,4',6,6'-テトラ-tert-ブチル-2,2'-メチレンジフェノキシ基、4,4',6,6'-テトラメチル-2,2'-イソブチリレンジフェノキシ基等が例示できる。

【0066】

また、前記ヘテロ原子を含有する基としては下記一般式〔4〕で表される基も例示することができる。



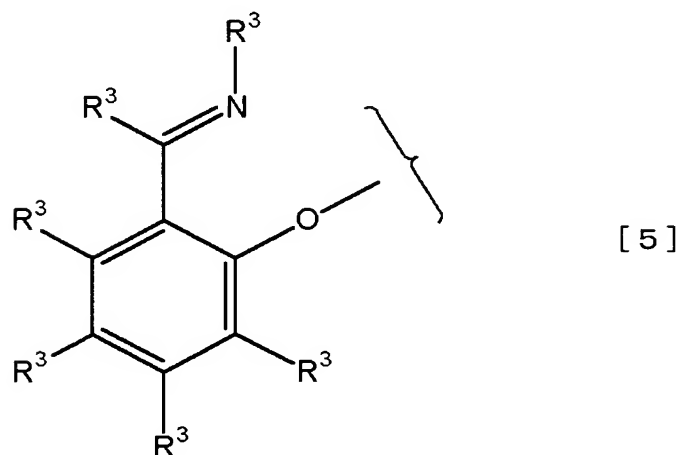
(式中、 R^2 はそれぞれの場合に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、それらは互いに同じであっても異なっても良く、それら2つ以上が互いに結合していても良く、環を形成していても良い。)

【0067】

前記一般式〔4〕における R^2 の具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ベンジル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】

さらに前記ヘテロ原子を含有する基としては下記一般式〔5〕で表される基も例示することができる。



(式中、 R^3 はそれぞれの場合に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素オキシ基、シリル基またはアミノ基を表し、それらは互いに同じであっても異なっても良く、それら2つ以上が互いに結合していても良く、環を形成していても良い。)

【0069】

前記一般式〔5〕における R^3 の具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、tert-ブチル基、2,6-ジメチルフェニル基、2-フルオレニル基、2-メチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ピリジル基、シクロヘキシル基、2-イソプロピルフェニル基、ベンジル基、メチル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、1,1-ジメチルプロピル基、2-クロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】

前記キレート性配位子とは複数の配位部位を有する配位子を指し、具体的に例示すれば、アセチルアセトナート、ジイミン、オキサゾリン、ビスオキサゾリン、テルピリジン、アシルヒドラゾン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポルフィリン、クラウンエーテル、クリプタートなどが挙げられる。

【0071】

前記複素環基の具体例としては、ピリジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基であり、好ましくはピリジル基である。

【0072】

シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基同士、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基とヘテロ原子を含有する基、またはヘテロ原子を含有する基同士は、それぞれ、直接連結されていても良く、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。かかる残基として好ましくは、2つの L^2 と結合する原子が炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および／またはリン原子である2価の残基であり、さらに好ましくは、2つの L^2 と結合する原子が炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および／またはリン原子であり、2つの L^2 と結合する原子間の最小原子数が3以下の2価の残基（これには2つの L^2 と結合する原子が単一の場合を含む。）である。具体的には、メチレン基、

エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基などの置換アルキレン基、またはシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などの置換シリレン基、または窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などのヘテロ原子などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基またはジメトキシシリレン基である。

【0073】

一般式 [3] における X^1 は、ハロゲン原子、炭化水素基またはORである。ハロゲン原子の具体例としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ここでいう炭化水素基としてはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を含まない。ここでいう炭化水素基としてはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基等が挙げられ、好ましくは、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数6～20のアリール基または炭素原子数3～20のアルケニル基が好ましい。

【0074】

炭素原子数1～20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-エイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基またはアミル基である。

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1～10のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パークロロプロピル基、パークロロブ

チル基、パーブプロモプロピル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0075】

炭素原子数 7 ～ 2 0 のアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられ、より好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0076】

炭素原子数 6 ～ 2 0 のアリール基としては、例えばフェニル基、2-トリル基

、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0077】

炭素原子数3～20のアルケニル基としては、例えばアリル基、メタリル基、クロチル基、1,3-ジフェニル-2-プロペニル基などが挙げられ、より好ましくはアリル基またはメタリル基である。

【0078】

ORのRとしては炭化水素基であり、炭化水素基としてはアルキル基、アラルキル基やアリール基等が挙げられ、好ましくは、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基または炭素原子数6～20のアリール基が好ましい。これらの具体例は上記に記載されたものと同じものが挙げられる。

この場合のRとして特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、フェニル基、2,6-ジ(*tert*-ブチル)フェニル基またはベンジル基である。Rとして特に好ましくはメチル基、フェニル基、2,6-ジ(*tert*-ブチル)フェニル基またはベンジル基であり、

最も好ましくはフェニル基である。

【0079】

X¹ としてより好ましくは塩素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ベンジル基、アリル基またはメタリル基である。

【0080】

一般式 [3] における a は $0 < a \leq 8$ を満足する数を、b は $0 < b \leq 8$ を満足する数を表し、M の価数に応じて適宜選択される。

【0081】

一般式 [3] で表される遷移金属化合物の内、遷移金属原子がチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である化合物の具体例としては、ビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（tert-ブチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチル-2-エチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチル-2-n-ブチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチル-2-イソプロピルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチル-3-イソプロピルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（インデニル）チタンジクロライド、

ビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタンジクロライド、ビス (フルオレニル) チタンジクロライド、ビス (2-フェニルインデニル) チタンジクロライド、

【0082】

ビス [2- (ビス-3, 5-トリフルオロメチルフェニル) インデニル] チタンジクロライド、ビス [2- (4-tert-ブチルフェニル) インデニル] チタンジクロライド、ビス [2- (4-トリフルオロメチルフェニル) インデニル] チタンジクロライド、ビス [2- (4-メチルフェニル) インデニル] チタンジクロライド、ビス [2- (3, 5-ジメチルフェニル) インデニル] チタンジクロライド、ビス [2- (ペンタフルオロフェニル) インデニル] チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (インデニル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (フルオレニル) チタンジクロライド、インデニル (フルオレニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (インデニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (フルオレニル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (2-フェニルインデニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2-フェニルインデニル) チタンジクロライド、

【0083】

ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-n-ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-n-ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3-エ

・ チルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス
 ・ (2, 4-エチルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチル
 ・ シリレンビス (2, 5-エチルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライ
 ・ ド、ジメチルシリレンビス (3, 5-エチルメチルシクロペンタジエニル) チタ
 ・ ンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 4-トリメチルシクロペンタ
 ジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチ
 ルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (テトラ
 メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、

【0084】

・ ジメチルシリレンビス (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス
 ・ (2-メチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-
 ・ t e r t -ブチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2
 ・ , 3-ジメチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2,
 4, 7-トリメチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (
 2-メチル-4-イソプロピルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリ
 レンビス (4, 5-ベンズインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
 ビス (2-メチル-4, 5-ベンズインデニル) チタンジクロライド、ジメチル
 シリレンビス (2-フェニルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレ
 ンビス (4-フェニルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス
 (2-メチル-4-フェニルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレ
 ンビス (2-メチル-5-フェニルインデニル) チタンジクロライド、ジメチル
 シリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) チタンジクロライド、ジ
 ・ メチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタンジクロ
 ・ ライド、

【0085】

ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド
 、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジク
 ロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (インデニル
) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル

・) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニ
 ・ ル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペ
 ・ ンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-
 ・ ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチル
 シリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロラ
 イド、ジメチルシリレン (インデニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、
 ジメチルシリレンビス (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
 (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロ
 ライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニ
 ・ ル) チタンジクロライド、

【0086】

シクロペンタジエニルチタントリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニ
 ルチタントリクロライド、シクロペンタジエニル (ジメチルアミド) チタンジク
 ロライド、シクロペンタジエニル (フェノキシ) チタンジクロライド、シクロペ
 ンタジエニル (2, 6-ジメチルフェニル) チタンジクロライド、シクロペンタ
 ジエニル (2, 6-ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド、シクロペン
 タジエニル (2, 6-tert-ブチルフェニル) チタンジクロライド、ペ
 ンタメチルシクロペンタジエニル (2, 6-ジメチルフェニル) チタンジクロラ
 イド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2, 6-ジイソプロピルフェニル)
 チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2, 6-tert-
 ブチルフェニル) チタンジクロライド、インデニル (2, 6-ジイソプロピルフ
 ェニル) チタンジクロライド、フルオレニル (2, 6-ジイソプロピルフェニル
 ・) チタンジクロライド、

【0087】

ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジクロラ
 イド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ)
 ・ チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-
 ・ ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロ
 ペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライ

ド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（1-ナフトキシ-2-イル）チタンジクロライド、

【0088】

ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリメチル

・ シリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、

【0089】

・ ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フ

・ エノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジ
・ エニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、

・ **【0090】**

・ ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ)
・) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエ
・ ニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
・ (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)
・ シ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジ
・ エニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメ
・ チルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ
・ ル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (t
・ ert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-
・ フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロ
・ ペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロ
・ ライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-t
・ ert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロラ
・ イド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチ
・ ル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシ
・ リレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5
・ -メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (ter
・ t-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-
・ フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロ
・ ペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、
・ ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-
・ 2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシ
・ クロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、

・ **【0091】**

・ ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チ
・ タンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (

・ 3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラ
 ・ メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジ
 ・ クロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-
 ・ tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テ
 ・ トラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-
 ・ フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペン
 ・ タジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロ
 ・ ライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル
 ・ -3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テ
 ・ トラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5
 ・ -メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメ
 ・ チルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノ
 ・ キシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエ
 ・ ニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロ
 ・ ライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert
 ・ -ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリ
 ・ レン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ)
 ・ チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニ
 ・ ル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
 ・ (テトラメチルシクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジ
 ・ クロライド、

【0092】

・ ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ
 ・) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエ
 ・ ニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
 ・ (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)
 ・ チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジ
 ・ エニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメ
 ・ チルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ

ル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、

【0093】

ジメチルシリレン (インデニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル)

・) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、

【0094】

ジメチルシリレン (フルオレニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、

【0095】

(tert-ブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(メチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエ

ニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(エチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、
(tert-ブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(ベンジルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(フェニルフォスファイド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド) インデニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド) テトラヒドロインデニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド) フルオレニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド) インデニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド) テトラヒドロインデニルジメチルシランチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド) フルオレニルジメチルシランチタンジクロライド、

【0096】

(ジメチルアミノメチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノエチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノプロピル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(N-ピロリジニルエチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロライド、(B-ジメチルアミノボラベンゼン) シクロペンタジエニルチタンジクロライド、シクロペンタジエニル (9-メシチルボラアントラセニル) チタンジクロライド、

【0097】

2, 2'-チオビス [4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ] チタンジクロライド、2, 2'-チオビス [4-メチル-6-(1-メチルエチル) フェノキシ] チタンジクロライド、2, 2'-チオビス (4, 6-ジメチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2'-チオビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2'-エチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2,

2'-スルフィニルビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)チタンジクロライド、2, 2'-(4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェノキシ)チタンジクロライド、(ジ-tert-ブチル-1, 3-プロパンジアミド)チタンジクロライド、(ジシクロヘキシル-1, 3-プロパンジアミド)チタンジクロライド、

【0098】

[ビス(トリメチルシリル)-1, 3-プロパンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(tert-ブチルジメチルシリル)-1, 3-プロパンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(2, 6-ジメチルフェニル)-1, 3-プロパンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-1, 3-プロパンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-1, 3-プロパンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(トリイソプロピルシリル)ナフタレンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(トリメチルシリル)ナフタレンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(tert-ブチルジメチルシリル)ナフタレンジアミド]チタンジクロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)ボレート]チタントリクロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジエチルピラゾリル)ボレート]チタントリクロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジ-tert-ブチルピラゾリル)ボレート]チタントリクロライド、[トリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)メチル]チタントリクロライド、[トリス(3, 5-ジエチルピラゾリル)メチル]チタントリクロライド、[トリス(3, 5-ジ-tert-ブチルピラゾリル)メチル]チタントリクロライド、などや、これらの化合物のチタンをジルコニウムまたはハフニウムに変更した化合物、(2-フェノキシ)を(3-フェニル-2-フェノキシ)、(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)、または(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)に変更した化合物、ジメチルシリレンをメチレン、エチレン、ジメチルメチレン(イソプロピリデン)、ジフェニルメチレン、ジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した化合物、ジクロライドをジフルオライド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメト

キシド、ジエトキシド、ジー n -プロポキシド、ジイソプロポキシド、ジー n -ブトキシド、ジイソブトキシド、ジー $t e r t$ -ブトキシド、ジフェノキシドまたはジ(2, 6-ジー $t e r t$ -ブチルフェノキシド)に変更した化合物、トリクロライドをトリフルオライド、トリブロマイド、トリアイオダイド、トリメチル、トリエチル、トリイソプロピル、トリフェニル、トリベンジル、トリメトキシド、トリエトキシド、トリー n -プロポキシド、トリイソプロポキシド、トリー n -ブトキシド、トリイソブトキシド、トリー $t e r t$ -ブトキシド、トリフェノキシドまたはトリ(2, 6-ジー $t e r t$ -ブチルフェノキシド)に変更した化合物などを例示することができる。

【0099】

一般式〔3〕で表される遷移金属化合物のうち、遷移金属原子がニッケル原子である化合物の具体例としては、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジメチルオキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジエチルオキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジー n -プロピルオキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジイソプロピルオキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジシクロヘキシルオキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジメトキシオキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジエトキシオキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジフェニルオキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、

【0100】

2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-メチル-5, 5'-ジー(2-メチルフェニル)オキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-メチル-5, 5'-ジー(3-メチルフェニル)オキサゾリン〕ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス〔(4R)-4-メチル-5, 5'-ジ

- (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5-ジ- (2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5-ジ- (3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5-ジ- (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン }] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン }] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン }] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン }] ニッケルジブロマイド、

【0101】

2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジ-n-プロピルオキサゾリン]、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジイソプロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジ- (2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジ- (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジ- (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジ- (2-メトキシフェニル

）オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジ- (3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5-ジ- (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

【0102】

2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-イソプロピルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-イソプロピルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-イソプロピルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-イソプロピルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジ-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジイソプロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジ- (2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジ- (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジ- (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジ- (2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソブチル-5, 5-ジ- (3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2

、2'-メチレンビス [(4R)-4-イソブチル-5,5-ジ-(4-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

【0103】

2,2'-メチレンビス [スピロ {(4R)-4-イソブチルオキサゾリン-5,1'-シクロブタン}] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [スピロ {(4R)-4-イソブチルオキサゾリン-5,1'-シクロペンタン}] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [スピロ {(4R)-4-イソブチルオキサゾリン-5,1'-シクロヘキサン}] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [スピロ {(4R)-4-イソブチルオキサゾリン-5,1'-シクロヘプタン}] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-4-tert-ブチル-5,5-ジ-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジ-イソプロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジ-(2-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジ-(3-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジ-(4-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジ-(2-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジ-(3-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジ-(4-メトキシ

フェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

【0104】

2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}] ニッケルジブロマイド、

【0105】

2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジイソプロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

【0106】

2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}] ニッケルジブロマイド、

【0107】

2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジーイソプロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー (2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー (2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー (3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

【0108】

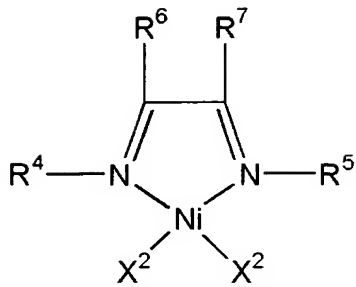
2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン}] ニッケルジブromaid、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン}] ニッケルジブromaid、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン}] ニッケルジブromaid、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}] ニッケルジブromaid、および上記各化合物の対掌体などが挙げられる。また、上記ビスオキサゾリン型化合物の一方のオキサゾリン環の不斉炭素の立体配置を逆の配置にした化合物や、これらの化合物のジブromaidをジフルoraid、ジクロraid、ジアイオダid、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ-n-プロポキシド、ジイソプロポキシド、ジ-n-ブトキシド、ジイソブトキシド、ジ-tert-ブトキシド、ジフェノキシドまたはジ (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド) に変更した化合物などを例示することができる。

【0109】

さらにニッケル化合物の具体例としては、[ヒドロトリス (3, 5-ジメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルクロraid、[ヒドロトリス (3, 5-ジエチルピラゾリル) ボレート] ニッケルクロraid、[ヒドロトリス (3, 5-ジ-tert-ブチルピラゾリル) ボレート] ニッケルクロraidや、これらの化合物のクロraidを、ブromaid、アイオダid、メチル、エチル、アリル、メタリル、メトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、イソプロポキシド、n-ブトキシド、イソブトキシド、tert-ブトキシド、フェノキシドまたは2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシドに変更した化合物が挙げられる。

【0110】

そしてニッケル化合物として、下記構造式にて示される化合物などが挙げられる。



(式中、 R^4 と R^5 はそれぞれ 2, 6-ジイソプロピルフェニル基であり、 R^6 および R^7 はそれぞれ水素原子またはメチル基あるいは R^6 と R^7 とが一緒になってアセナフテン基であり、 X^2 はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、フェニル基、ベンジル、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、またはフェノキシ基である。)

また、上記のニッケル化合物において、ニッケルをパラジウム、コバルト、ロジウム、またはルテニウムに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

【0111】

一般式 [3] で表される遷移金属化合物のうち、遷移金属原子が鉄である化合物の具体例としては、2, 6-ビス-[1-(2, 6-ジメチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄ジクロライド、2, 6-ビス-[1-(2, 6-ジイソプロピルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄ジクロライド、2, 6-ビス-[1-(2-tert-ブチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄ジクロライドなどや、これらの化合物のジクロライドを、ジフルオリド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ-*n*-プロポキシド、ジイソプロポキシド、ジ-*n*-ブトキシド、ジイソブトキシド、ジ-tert-ブトキシド、ジフェノキシドまたはジ(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド)に変更した化合物が挙げられる。

【0112】

さらに鉄化合物の具体例としては、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジエチルピラゾリル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジ-tert-ブチルピラゾリル)ボレート]鉄クロライドなどや、これらの化合物のクロライドを、フ

ルオライド、ブロマイド、アイオダイド、メチル、エチル、アリル、メタリル、メトキシド、エトキシド、*n*-プロポキシド、イソプロポキシド、*n*-ブトキシド、イソブトキシド、*tert*-ブトキシド、フェノキシド、または2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシドに変更した化合物が挙げられる。

また、上記の鉄化合物において、鉄をコバルトまたはニッケルに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

【0113】

また一般式〔3〕で表される遷移金属化合物の μ -オキソタイプの遷移金属化合物の具体例としては、 μ -オキソビス〔イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔イソプロピリデン（メチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔イソプロピリデン（メチルシクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタンクロライド〕、 μ -オキソビス〔ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンクロライド〕などが挙げられる。また、これらの化合物のクロライドをフルオライド、ブロマイド、アイオダイ

ド、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、ベンジル、メトキシド、エトキシド、*n*-プロポキシド、イソプロポキシド、*n*-ブトキシド、イソブトキシド、*tert*-ブトキシド、フェノキシドまたは 2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシドに変更した化合物などを例示することができる。

【0114】

以上に例示した一般式 [3] で表される遷移金属化合物やその μ -オキソタイプの遷移金属化合物の他に、遷移金属化合物 (B) として用いられる化合物を例示すると、遷移金属原子がニッケル原子である化合物として塩化ニッケル、臭化ニッケル、よう化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、過塩素酸ニッケル、酢酸ニッケル、トリフルオロ酢酸ニッケル、シアン化ニッケル、蓚酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、ビス (アリル) ニッケル、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、ジクロロビス (アセトニトリル) ニッケル、ジクロロビス (ベンゾニトリル) ニッケル、カルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジクロロビス (トリエチルホスフィン) ニッケル、ジアセトビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジクロロ [1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] ニッケル、ビス [1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] ニッケル、ジクロロ [1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル、ビス [1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル、テトラアミンニッケルナイトレート、テトラキス (アセトニトリル) ニッケルテトラフルオロボレート、ニッケルフタロシアニンなどが挙げられる。

【0115】

同様に、遷移金属原子がバナジウム原子である化合物の具体例としてはバナジウムアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロライド、バナジウムオキシトリクロライドなどが挙げられる。

また、遷移金属原子がサマリウム原子である化合物の具体例としてはビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) サマリウムメチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。

遷移金属原子がイッテルビウム原子である化合物の具体例としてはビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）イッテルビウムメチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0116】

これらの遷移金属化合物は一種類のみを用いても、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0117】

以上に例示した遷移金属化合物のうち、本発明で用いる遷移金属化合物（B）として好ましくは上記の一般式〔3〕で表される遷移金属化合物である。中でも、上記一般式〔3〕におけるMが第4族原子である遷移金属化合物が好ましく、特に一般式〔3〕における L^2 としてシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ持つ遷移金属化合物が好ましい。

【0118】

（C）有機アルミニウム化合物

本発明の付加重合用触媒に使用される成分（C）有機アルミニウム化合物としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用できる。好ましくは、下記一般式〔6〕で示される有機アルミニウム化合物である。



（式中、 R^8 は炭化水素基を表し、全ての R^8 は同一であっても異なってもよい。Yは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、またはアリアルオキシ基を表し、全てのYは同一であっても異なってもよい。cは $0 < c \leq 3$ を満足する数を表す。）

【0119】

有機アルミニウム化合物を表す一般式〔6〕における R^8 として好ましくは炭素原子数1～24の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数1～24のアルキル基である。具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基、2-メチルヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられ、好ましくはエチル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基またはn-オクチル基である。

【0120】

また、Yがハロゲン原子である場合の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子である。

Yにおけるアルコキシ基としては炭素原子数1～24のアルコキシ基が好ましく、具体例としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、ネオペントキシ基、n-ヘキソキシ基、n-オクトキシ基、n-ドデソキシ基、n-ペンタデソキシ基、n-イコソキシ基などが挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基またはtert-ブトキシ基である。

【0121】

Yにおけるアリールオキシ基としては炭素原子数6～24のアリールオキシ基が好ましく、具体例としては、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2,5-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基、2,3,4-トリメチルフェノキシ基、2,3,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,6-トリメチルフェノキシ基、2,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基、3,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,4,5-テトラメチルフェノキシ基、2,3,4,6-テトラメチルフェノキシ基、2,3,5,6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。

【0122】

Yにおけるアラルキルオキシ基としては炭素原子数7～24のアラルキルオキシ基が好ましく、具体例としては、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)

・) メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル) メトキシ基、(2, 4-ジメチル
・ フェニル) メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル) メトキシ基、(2, 6-
・ ジメチルフェニル) メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル) メトキシ基、(
・ 3, 5-ジメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)
メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 6-
トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル) メトキ
シ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル) メトキシ基、(3, 4, 5-トリメ
チルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) メトキ
シ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(ペンタメチル
・ フェニル) メトキシ基、(エチルフェニル) メトキシ基、(n-プロピルフェニ
・ ル) メトキシ基、(イソプロピルフェニル) メトキシ基、(n-ブチルフェニル
・) メトキシ基、(sec-ブチルフェニル) メトキシ基、(tert-ブチルフェ
ニル) メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル) メトキシ基、(n-オクチルフェ
ニル) メトキシ基、(n-デシルフェニル) メトキシ基、(n-テトラデシル
フェニル) メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などが
挙げられ、好ましくはベンジルオキシ基である。

【0123】

一般式 [6] で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチ
ルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、
トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキ
シルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニ
ウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ
-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロライ
ド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムクロ
ライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライ
ド、エチルアルミニウムジクロライド、n-プロピルアルミニウムジクロライド
、n-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド
、n-ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライ
ド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、

ジ-*n*-プロピルアルミニウムハイドライド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ-*n*-ヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；メチル（ジメトキシ）アルミニウム、メチル（ジエトキシ）アルミニウム、メチル（ジ-*tert*-ブトキシ）アルミニウム等のアルキル（ジアルコキシ）アルミニウム；ジメチル（メトキシ）アルミニウム、ジメチル（エトキシ）アルミニウム、ジメチル（*tert*-ブトキシ）アルミニウム等のジアルキル（アルコキシ）アルミニウム；メチル（ジフェノキシ）アルミニウム、メチルビス（2, 6-ジイソプロピルフェノキシ）アルミニウム、メチルビス（2, 6-ジフェニルフェノキシ）アルミニウム等のアルキル（ジアリールオキシ）アルミニウム；ジメチル（フェノキシ）アルミニウム、ジメチル（2, 6-ジイソプロピルフェノキシ）アルミニウム、ジメチル（2, 6-ジフェニルフェノキシ）アルミニウム等のジアルキル（アリールオキシ）アルミニウム等を例示することができる。

【0124】

これらの内、好ましくはトリアルキルアルミニウムであり、さらに好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリーソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウムまたはトリ-*n*-オクチルアルミニウムであり、特に好ましくはトリーソブチルアルミニウムまたはトリ-*n*-オクチルアルミニウムである。

これらの有機アルミニウム化合物は一種類のみを用いても、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0125】

成分（B）の使用量は、成分（A）1 g に対し通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol であり、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ mol である。また成分（C）の使用量は、成分（B）遷移金属化合物の遷移金属原子に対する成分（C）有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子のモル比（C）／（B）として、0.01～10, 000 であることが好ましく、0.1～5, 000 であることがより好ましく、1～2, 000 であることが最も好ましい。

【0126】

本発明の付加重合用触媒としては、成分（A）および成分（B）、場合によってはさらに成分（C）を予め接触させて得られた反応物を用いてもよく、重合反応装置中に別々に投入して用いてもよい。成分（A）、（B）および（C）を用いる場合には、それらの内の任意の2つの成分を予め接触させて、その後もう一つの成分を接触させてもよい。

【0127】

各触媒成分を触媒調製用反応器もしくは重合用反応器に供給する方法も、特に制限されるものではない。各成分を固体状態で供給する方法、水分や酸素等の触媒成分を失活させる成分を十分に取り除いた炭化水素溶媒に溶解させた溶液状態、または懸濁もしくはスラリー化させた状態で供給する方法等が挙げられる。このときの溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、またはメチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素が挙げられ、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素が好ましい。

【0128】

各触媒成分を溶液状態、または懸濁もしくはスラリー化させた状態で供給する場合、成分（A）の濃度は、通常0.01～1000 g／リットル、好ましくは0.1～500 g／リットルである。成分（C）の濃度は、A1原子換算で通常0.0001～100モル／リットル、好ましくは0.01～10モル／リットルである。成分（B）の濃度は、遷移金属原子換算で通常0.0001～1000ミリモル／リットル、好ましくは0.01～50ミリモル／リットルである。

【0129】

重合方法も特に限定されるものではなく、ガス状のモノマー中での気相重合、溶媒を使用する溶液重合、スラリー重合等が可能である。溶液重合、またはスラリー重合に用いる溶媒としては、ブタン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、またはメチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられ、あるいはオレフィン自身を溶媒に用いる（バルク重合）ことも可能である。重合方法は、回分式重合、連続式重合のいずれでも可能であり、さらに重合を反応条件の異なる2

段階以上に分けて行っても良い。重合時間は、一般に、目的とするオレフィン重合体の種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間～20時間の範囲を取ることができる。

【0130】

本発明は、付加重合体粒子の形成を伴う重合（例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等）に特に好適に適用される。

スラリー重合は、公知のスラリー重合方法、重合条件に従って行えばよいが、それらに限定される事はない。スラリー法における好ましい重合方法として、モノマー（およびコモノマー）、供給物、希釈剤などを必要に応じて連続的に添加し、かつ、ポリマー生成物を連続的または少なくとも周期的に取出す連続式反応器が含まれる。反応器としては、ループ反応器を使用する方法や攪拌反応器を使用する方法を挙げることが出来る。また、反応器が異なったり、反応条件が異なる複数の攪拌反応器を直列または並列またはこれらの組合せなどが挙げられる。

【0131】

希釈剤としては、例えばパラフィン、シクロパラフィンまたは芳香族炭化水素のような不活性希釈剤（媒質）を用いることができる。重合反応器または反応帯域の温度は、通常約0℃～約150℃、好ましくは30℃～100℃の範囲をとることができる。圧力は通常約0.1MPa～約10MPaに変化させることができ、好ましくは0.5MPa～5MPaである。触媒を懸濁状態に保持し、媒質および少なくとも一部のモノマーおよびコモノマーを液相に維持し、モノマーおよびコモノマーを接触させることができる圧力をとることができる。従って、媒質、温度、および圧力は、付加重合体が固体粒子として生成され、その形態で回収されるように選択すればよい。

【0132】

付加重合体の分子量は反応帯域の温度の調節、水素の導入等、公知の各種の手段によって制御することができる。

各触媒成分、モノマー（およびコモノマー）は、公知の任意の方法によって、任意の順序で反応器、または反応帯域に添加できる。例えば、各触媒成分、モノマー（およびコモノマー）を反応帯域に同時に添加する方法、逐次に添加する方

法等を用いることができる。所望ならば、各触媒成分はモノマー（およびモノマー）と接触させる前に、不活性雰囲気中において予備接触させることができる。

【0133】

気相重合は、公知の気相重合方法、重合条件に従って行えばよいが、それらに限定されることはない。気相重合反応装置としては、流動層型反応槽、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽が用いられる。反応槽内に攪拌翼が設置された反応装置でも何ら問題はない。

各成分を重合槽に供給する方法としては通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する、あるいは溶媒に溶解または希釈して、溶液またはスラリー状態で供給する等の方法を用いることができる。各触媒成分は個別に供給してもよいし、任意の成分を任意の順序にあらかじめ接触させて供給してもよい。

【0134】

重合条件として、温度は重合体が溶融する温度未満、好ましくは0℃～150℃、特に好ましくは30℃～100℃の範囲である。さらに最終製品の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加しても構わない。また、重合に際して、混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよい。

【0135】

本発明においては、このような重合（本重合）の実施前に以下に述べる予備重合を行ってもかまわない。

【0136】

予備重合は、上記の改質された粒子（A）および遷移金属化合物（B）の存在下、あるいはさらに有機アルミニウム化合物（C）の存在下、少量のオレフィンを供給して実施され、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性炭化水素を挙げることができる。また、スラリー化に際し、不活性炭化水素溶媒の一部または全部に変えて液状のオレフィンを用いることができる。

【0137】

予備重合時の有機アルミニウム化合物 (C) の使用量は、遷移金属化合物 (B) 1 モル当たり、0.5～700 モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、0.8～500 モルが好ましく、1～200 モルが特に好ましい。

【0138】

また、予備重合されるオレフィンの量は、上記の改質された粒子 1 g 当たり通常 0.01～1000 g、好ましくは 0.05～500 g、特に好ましくは 0.1～200 g である。

【0139】

予備重合を行う際のスラリー濃度は、0.1～50 g—上記の改質された粒子／リットル—溶媒が好ましく、特に 0.5～20 g—上記の改質された粒子／リットル—溶媒が好ましい。予備重合温度は、 -20°C ～ 100°C が好ましく、特に 0°C ～ 80°C が好ましい。また、予備重合中の気相部でのオレフィンの分圧は、0.001 MPa～2 MPa が好ましく、特に 0.01 MPa～1 MPa が好ましいが、予備重合の圧力、温度において液状であるオレフィンについては、この限りではない。さらに、予備重合時間に特に制限はないが、通常 2 分間から 15 時間が好適である。

【0140】

予備重合を実施する際、上記の改質された粒子 (A)、遷移金属化合物 (B)、有機アルミニウム化合物 (C)、オレフィンを供給する方法としては、上記の改質された粒子 (A) と、遷移金属化合物 (B) とを接触させておいた後、あるいは必要に応じて有機アルミニウム化合物 (C) をも接触させておいた後オレフィンを供給する方法、上記の改質された粒子 (A) と、遷移金属化合物 (B) およびオレフィンとを接触させておいた後、有機アルミニウム化合物 (C) を供給する方法、オレフィン存在下、有機アルミニウム化合物 (C) および遷移金属化合物 (B) を接触させた後、上記の改質された粒子 (A) を供給する方法などのいずれの方法を用いても良い。また、オレフィンの供給方法としては、重合槽内が所定の圧力になるように保持しながら順次オレフィンを供給する方法、或いは所定のオレフィン量を最初にすべて供給する方法のいずれの方法を用いても良い。

。また、得られる重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【0141】

本発明においては、このようにして予備重合して得られたものについて、触媒成分として、あるいは触媒として使用する。本発明に係る予備重合済の触媒成分は、上記の改質された粒子（A）、並びに第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）を接触させて得られる一次触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる予備重合済付加重合用触媒成分、あるいは、上記の改質された粒子（A）、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）、並びに有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる一次触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる予備重合済付加重合用触媒成分である。また本発明に係る予備重合済の触媒は、上記の改質された粒子（A）、並びに第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）を接触させて得られる一次触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる付加重合用触媒、あるいは、上記の改質された粒子（A）、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）、並びに有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる一次触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる付加重合用触媒である。本発明に係る該予備重合済付加重合用触媒成分を用いる触媒は、該予備重合済付加重合用触媒成分、並びに有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる付加重合用触媒である。

【0142】

本発明の付加重合体の製造方法は、前記の本発明の付加重合用触媒の存在下、付加重合可能なモノマーを付加重合させる付加重合体の製造方法である。

重合に使用するモノマーとしては、炭素原子数2～20のオレフィン、ジオレフィン、環状オレフィン、アルケニル芳香族炭化水素、極性モノマー等を挙げることができ、同時に2種以上のモノマーを用いることもできる。

【0143】

これらの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、1-ヘキセン、1-

ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のオレフィン；1，5-ヘキサジエン、1，4-ヘキサジエン、1，4-ペンタジエン、1，7-オクタジエン、1，8-ノナジエン、1，9-デカジエン、4-メチル-1，4-ヘキサジエン、5-メチル-1，4-ヘキサジエン、7-メチル-1，6-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1，5-シクロオクタジエン、5，8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、1，3-ブタジエン、イソプレン、1，3-ヘキサジエン、1，3-オクタジエン、1，3-シクロオクタジエン、1，3-シクロヘキサジエン等のジオレフィン；ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-ベンジル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、5-アセチル-2-ノルボルネン、5-アセチルオキシ-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-テトラシクロドデセン、8-シアノテトラシクロドデセン等の環状オレフィン；スチレン、2-フェニルプロピレン、2-フェニルブテン、3-フェニルプロピレン等のアルケニルベンゼン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、 α -メチルスチレン、2，4-ジメチルスチレン、2，5-ジメチルスチレン、3，4-ジメチルスチレン、3，5-ジメチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、1，1-ジフェニルエチレン、p-第3級ブチルスチレン、p-第2級ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、ジビニルベンゼン等のビスアルケニルベンゼン、1-ビニルナフタレン等のアルケニルナフタレン等のアルケニル芳香族炭化水素；アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ（2，2，1）-5-ヘプテン-2，3-

ジカルボン酸等の α , β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 $t e r t$ -ブチル、アクリル酸 2 -エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α , β -不飽和カルボン酸エステル、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル等の極性モノマーなどが挙げられる。

【0144】

本発明は、これらのモノマーの単独重合または共重合に適用される。共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンと 1 -ブテン、エチレンと 1 -ヘキセン、エチレンと 1 -オクテン、プロピレンと 1 -ブテン、エチレンとプロピレンとブテン、エチレンとプロピレンと 1 -ヘキセン等が例示されるが、本発明はこれらに限定されるべきものではない。

【0145】

本発明の付加重合用触媒はオレフィン重合用触媒として特に好適であり、オレフィン重合体の製造方法に好適に用いられる。かかるオレフィン重合体として特に好ましくはエチレンと α -オレフィンとの共重合体であり、中でもポリエチレン結晶構造を有するエチレンと α -オレフィンとの共重合体が好ましい。ここでいう α -オレフィンとして好ましくは、炭素原子数 3 ~ 8 の α -オレフィンであり、具体的には 1 -ブテン、1 -ヘキセン、1 -オクテンなどが挙げられる。

【0146】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

【0147】

(1) 共重合体における α -オレフィン単位含有量は、赤外分光光度計（日本分光工業社製 FT-IR 7300）を用い、エチレンと α -オレフィンの特性吸収より検量線を用いて求め、炭素原子 1000 個当たりの短鎖分岐数（SCB）として表した。

【0148】

(2) 極限粘度 $[\eta]$: ウベローデ型粘度計を用い、135℃でテトラリン溶液中で測定した。

【0149】

(3) ^{13}C -NMR の測定

^{13}C -NMR の測定には、日本電子 JNM-EX 270 (67.5 MHz, ^{13}C) を用いた。実施例に記載した重水素化溶媒を用い、室温にて測定を行った。

【0150】

(4) 分子量および分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、下記の条件で測定した。検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。分子量分布は重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で評価した。

機種: ミリポアウォーターズ社製 150C 型

カラム: TSK-GEL GMH-HT 7.5×600×2 本

測定温度: 140℃

溶媒: オルトジクロロベンゼン、

測定濃度: 5 mg / 5 ml

【0151】

[実施例 1]

(1) 中間体の合成

アルゴン置換した 300 ml 四つ口フラスコにトリフェニルビスマス 9.8 g (22.4 mmol)、トルエン 100 ml を入れ、室温で攪拌した。これにペンタフルオロフェノール 12.6 g (68.5 mmol) のトルエン 100 ml 溶液を滴下した。滴下終了後、室温で 15.5 時間攪拌を行った。そ

の後、トルエン還流条件下で4時間、室温で18時間、トルエン還流条件下で7時間、室温で17時間順次反応を行った。生じた黄色針状結晶を濾別し、室温で減圧下乾燥を行うことにより、中間体 12.6 gを得た。

【0152】

(2) 成分(A)の合成

アルゴン置換した50ml四つ口フラスコに実施例1(1)で合成した中間体 1.54 g、トルエン 40mlを入れ、室温で攪拌した。これに窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Syl o p o l 948 ; 平均粒子径=55 μ m ; 細孔容量=1.66 ml/g ; 比表面積=309 m²/g) 0.73 gを入れ、80℃に昇温し2時間攪拌を行った。固体を濾別し、トルエン 20mlで4回、ヘキサン 20mlで1回洗浄を行い、減圧下、室温で乾燥を行うことにより成分(A)を得た。元素分析の結果、Bi=0.48 mmol/g、F=4.0 mmol/gであった。

【0153】

(3) 重合

内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、減圧し、水素 0.49 vol%、溶媒としてブタン 700 g、モノマーとして1-ブテン 50 gを仕込み、反応器を70℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を1.6 MPaに調整しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.9 mmolを投入し、続いてエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド 0.5 μ molを投入し、さらに上記(2)で得た成分(A) 17.2 mgを投入して重合を開始した。60分間重合を行った。

重合の結果、35 gのエチレン/1-ブテン共重合体を得られた。重合活性=2000 g/g担体/h、SCB=15.15、MFR=0.93 g/10分、MFRR=91.40、SR=1.25であった。

【0154】

[実施例2]

(1) 重合

内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、モノマーとして 1-ヘキセン 10 ml、溶媒としてヘキサン 190 ml を仕込み、反応器を 70℃ まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 0.6 MPa に調整しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を投入し、続いてエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド 1 μ mol を投入し、さらに上記実施例 1（2）で得た成分（A）30.4 mg を投入して重合を開始した。30 分間重合を行った。

重合の結果、22.4 g のエチレン／1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性 = 1500 g/g 担体/h、45 kg/mmol 錯体/h であった。

【0155】

〔比較例 1〕

（1）

実施例 1（2）において、実施例 1（1）で合成した中間体 1.54 g を用いる代わりにトリフェニルビスマス 1.16 g を用い、シリカの量を 1.10 g に変更した以外は実施例 1（2）に従って合成を行った。その結果、白色固体 0.79 g を得た。

【0156】

（2）重合

内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、モノマーとして 1-ヘキセン 10 ml、溶媒としてヘキサン 190 ml を仕込み、反応器を 70℃ まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 0.6 MPa に調整しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を投入し、続いてエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド 1 μ mol を投入し、さらに上記実施例 2（1）で得た白色固体 22.9 mg を投入して重合を開始した。30 分間重合を行った。

重合の結果、痕跡量のポリマーしか得られなかった。

【0157】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、活性化用助触媒成分として用いることに

より高重合活性を示す付加重合用触媒を形成し得る、第 1 3 族元素を含まない物質、該物質よりなる付加重合用触媒成分、該物質を用いてなる高重合活性を示す付加重合用触媒、ならびに該付加重合用触媒を用いる効率的な付加重合体の製造方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活性化用助触媒成分として用いることにより高重合活性を示す付加重合用触媒を形成し得る、第13族元素を含まない物質、該物質よりなる付加重合用触媒成分、該物質を用いてなる高重合活性を示す付加重合用触媒、ならびに該付加重合用触媒を用いる効率的な付加重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 $B i L^1_m$ 、 $R^1_{t-1} T H$ および粒子を接触させて得られる改質された粒子、並びに、該改質された粒子よりなる付加重合触媒成分。該改質された粒子(A)、および第3～13族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)を接触させてなる付加重合用触媒。該付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法。

(m はBiの原子価。 L^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基。 R^1 は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基。Tは第15族または第16族の非金属原子。 t はTの原子価。)

【選択図】 なし

特願 2002-277059

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏名

住友化学工業株式会社